

anderen Stoffe = 0 zu setzen wäre. Es leuchtet ein, dass diese Temperatur für ein und denselben Stoff eine Andere sein muss verschiedenen Stoffen gegenüber. Für Quecksilber und Sauerstoff setze ich diese Temperatur ohngefähr  $400^{\circ}$  C., und stütze mich dabei auch auf einige frühere von mir angestellte und der Section der hiesigen Gesellschaft mitgetheilte Versuche, wobei ich beobachtete, dass wenn man Quecksilber in offenem Gefässe kocht, sich das gebildete Oxyd einige Centimeter über dem Niveau des Metalles befindet. Erhitzt man dagegen Quecksilber geraume Zeit auf  $300^{\circ}$  C., so hat sich ebenfalls Oxyd gebildet, doch es sitzt nur an dem Rande der Flüssigkeit. Dies lässt sich, da die Temperatur einige Centimeter über dem Metall viel niedriger ist als darin, nur so erklären, dass bei  $350^{\circ}$  C. die mit dem Maximum der Bewegung behafteten Quecksilbermoleküle, und wahrscheinlich auch die mit dem Minimum, kein Vereinigungsstreben zu Sauerstoff besitzen. Die Temperatur von  $400^{\circ}$  C. möchte als Grenze also eher zu hoch als zu niedrig sein.

Es mangelte mir die Zeit, ähnliche Versuche mit der gelben Modification auszuführen, und weil ich nicht weiss, wann ich diese Untersuchungen wieder aufnehmen kann, hielt ich es für besser, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, als so lange zu warten. Kehrt die Gelegenheit wieder, so hoffe ich auch die Dissociation des Silber- und Goldoxydes zu untersuchen, weil ich glaube, hierdurch Aufschluss zu erlangen über die auffallende Langsamkeit des Vorganges beim Quecksilberoxyde. Schliesslich fühle ich mich gedrungen, meinen Dank Hrn. Prof. Gunning dafür abzustatten, dass er die Hilfsmittel seines Laboratoriums mir zu Gebote stellte.

Amsterdam, 1. Januar 1873.

#### 4. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

(Fortsetzung).

(Eingegangen am 4. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Vor einiger Zeit <sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass das Anthrachinon durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht in dasjenige Dinitroanthrachinon verwandelt werden kann, welches die beiden Nitrogruppen in der Alizarinstellung enthält, auch mehrere Derivate desselben damals beschrieben. Inzwischen ist es uns gelungen, das Anthrachinon direkt mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 301.

mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge dieses Mononitroanthrachinons, welches wir, da es mit Leichtigkeit durch Salpeter-Schwefelsäure noch einmal nitriert und in unser  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon verwandelt wird, und, wie wir sehen werden,  $\text{NO}_2$  offenbar an derselben Stelle wie das bekannte Oxyanthrachinon OH enthält, mit  $\alpha$  bezeichnen, zu erhalten.

$\alpha$ -Mononitroanthrachinon  $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_2$ .

Um Anthrachinon einmal zu nitriren, wird es in wenigstens der 6fachen, besser 10 bis 12fachen, oder selbst noch grösseren Menge Salpetersäure von 1.48 bis 1.50 spec. Gewicht in der Wärme aufgelöst und die Auflösung bei Anwendung kleiner Mengen  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden, bei grösseren Mengen entsprechend länger in lebhaftem Sieden erhalten. Nachdem schüttet man die Flüssigkeit in ein Ueberss von kaltem Wasser und wäscht die ausgefallenen, sehr blaugelben Flocken mit Wasser. Die Darstellung ist also sehr einfach, indessen fällt das Produkt, wenn nicht lange genug gekocht war, natürlich etwas chinonhaltig aus. Weitere Oxydationsprodukte bilden sich daneben bei Anwendung reinen Chinons, welches übrigens schwieriger zu erhalten ist, als man glauben sollte, nur in ganz unwesentlicher Menge; auch konnten wir bislang kein Isomeres in unserem Nitrokörper entdecken.

Das Mononitroanthrachinon stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes, wie die meisten Anthrachinonverbindungen ziemlich elektrisches Pulver dar. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blaugelben, bis beinahe weissen Nadelchen, welche bei  $230^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, ferner in Eisessig, woraus es hübsch in feinen Nadeln krystallisirt, leicht mit bräunlich gelber Farbe in conc. Schwefelsäure und in Anilin<sup>1)</sup>, mit letzterem wie der Dinitrokörper eine harzartige Verbindung bildend, welche sich mit schön fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen ätherischen Lösungsmitteln auflöst; leicht löslich endlich auch in Nitrobenzol und daraus in netten, schmalen, offenbar monoklinen Säulchen zu erhalten.

In conc. Salpeter-Schwefelsäure aufgelöst und gelinde erwärmt, verwandelt es sich leicht und vollständig in  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon, welches aus der Säurelösung alsbald zum Theil ausfällt. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des  $\alpha$ -Mononitroanthrachinons zu schmelzendem Alkali. Es wird hierbei sehr reichlich Alizarin erzeugt, jedoch auch eine gewisse Menge Anthrachinon rückgebildet. (Unser zweites Verfahren der Bereitung künstlichen Alizarins.)

<sup>1)</sup> Anilin ist auch ein vorzügliches Lösungsmittel für Anthrachinon und Anthracenverbindungen überhaupt.

$\alpha$ -Monamidoanthrachinon  $C_{14}H_7(NH_2)O_2$ .

Ebenso leicht wie das dinitrirte kann unser mononitriertes Anthrachinon durch reducirend wirkende Substanzen amidirt werden. Wir bedienen uns zu dem Ende mit Vorliebe wiederum des Natriumsulfhydrats. Man erwärmt feinpulvérißes Mononitroanthrachinon mit einer mäßig concentrirten wässerigen Auflösung des Sulfosalzes. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, doch nicht so lebhaft, wie bei Anwendung unseres Dinitrokörpers, sodann unter Abscheidung von mehr oder weniger roth gefärbten Flocken violett. Man erhält eine Zeit lang im Kochen, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten, um möglichst wenig Amid gelöst zu behalten<sup>1)</sup>, filtrirt und süsst mit kaltem Wasser aus.

Das so dargestellte getrocknete  $\alpha$ -Monamidoanthrachinon stellt im reinen Zustande ein lebhaft ziegelröthes Pulver dar, welches in ebenso gefärbten, anscheinend rhombisch krystallisirten netten Nadeln leicht sublimirt erhalten werden kann. Das zinnberrothe Pulver des  $\alpha$ -Diamidoanthrachinons sublimirt dahingegen in schön granatrothen flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Schmelzp.  $256^\circ$ . Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus er hübsch krystallisirt, leicht in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Säureverbindungen scheinen nicht zu bestehen.

Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers zeigte zwar tiefblauviolette Farbe, doch konnte in dem mit Säure niedergeschlagenen Produkt nur sehr wenig Alizarin constatirt werden.

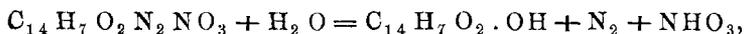
 $\alpha$ -Diazoanthrachinonnitrat  $C_{14}H_7N_2O_2 \cdot NO_3$ .

Leitet man in die Auflösung des Amides in absolutem Aethyl-Aether einen Strom von salpetriger Säure, so fällt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Aetherlösung ein blassrosa bis schwach gelblich gefärbtes Pulver von der genannten Zusammensetzung. Die Essigätherlösung des Amides wird durch salpetrige Säure nach und nach braun gefärbt, ohne etwas abzuscheiden, aus der Chloroformlösung erhielt man eine braune, zur näheren Untersuchung nicht geeignete Substanz.

In Wasser ist dieser Azokörper mit röthlicher Farbe, die durch Aetzkali sogleich in hellbraun übergeht, ziemlich schwer löslich, weit leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser entbindet sich reichlich Stickgas, gelbe bis braune Flocken fallen nieder, nächst dem reagirt die Flüssigkeit von freier

<sup>1)</sup> Sowohl das monamidirte als auch das diamidirte Anthrachinon ist im Natriumsulfhydrat mit violetter Farbe etwas auflöslich.

Salpetersäure sauer. Aus den abfiltrirten und getrockneten Flocken sublimiren beim Erhitzen nette, glänzende, citronen- bis goldgelbe flache Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des neuerlich durch Graebe und Liebermann bekannt gewordenen Oxyanthrachinons zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei  $202^{\circ}$  gefunden. In diesem Falle erfolgt also die Umsetzung des Diazokörpers in das Hydroxylat leicht und glatt nach der Gleichung



während das aus dem Diamid erhaltene azotirte Produkt, wie wir früher zeigten, erst in der Kalischmelze Alizarin liefert. Der ziemlich beständige, jedoch allmählig etwas salpetrige Dämpfe ausgebende Azokörper verpufft schwach beim Erhitzen unter Verkohlung.

#### Verhalten des $\alpha$ -Mononitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure.

Aehnlich wie das  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon verhält sich auch das mononitrirte Chinonderivat, wenn seinẽ mit einem Uebermaass (12—16 Th.) englischer Schwefelsäure bereitete Auflösung gegen  $200^{\circ}$  erhitzt wird. Unter Entwicklung von nicht allzuviel schwefliger Säure färbt sich die Flüssigkeit bald tief braunroth. Bei Hinzufügung von etwas Zink verlief die Reaction in derselben Weise. Man lässt, wenn die Hauptreaction vorüber, ein wenig erkalten, erwärmt wiederum, bis der Geruch nach  $\text{SO}_2$  verschwunden und schüttet in kaltes Wasser aus. Die niedergefallenen, schön violettroth gefärbten Flocken werden gut mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Verdunsten aus Alkohol rein ausgebracht.

Derart wird der Körper als mehr oder weniger pfirsichblüthrothes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit schmilzt, aus welcher rosaroth feine Nadeln von  $240^{\circ}$  Schmelzp. sublimiren.

Er ist fast unlöslich in Wasser, reichlicher löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit schön hochrosarother Farbe, aus letzterem Lösungsmittel namentlich nett krystallisirend. Conc. Schwefelsäure löst ihn leicht mit hellbräunlich rother, Kalihydrat mit rothvioletter Farbe, Ammoniak etwas schwerer ebenso. Beim Erwärmen mit conc. Aetzkalkflüssigkeit entwickelt sich bald Ammoniak. Conc. Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung; damit gekocht entsteht eine röthlich-gelbe Lösung, aus welcher mit Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers fallen, welcher sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert.

Die Resultate der Analysen entsprechen am besten der Formel

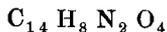


wonach der vorliegende Körper als Imidohydroxylanthrachinon



aufgefasst werden kann.

Für den von uns aus  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon erhaltenen Farbstoff von der Formel



brachte der Eine von uns bereits die Auffassung als Diimidodihydroxylanthrachinon zur Besprechung<sup>1)</sup>. Das weitere Studium jenes wie auch des neuen Anthracenabkömmlings, dessen vorerwähntes Salpetersäurederivat vermuthlich Nitrohydroxylanthrachinon ist, wird uns hoffentlich bald ermöglicht. Ueberhaupt werden wir fortfahren, die Stickstoffverbindungen des Anthrachinons zu untersuchen.

Beim Erhitzen von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit conc. Schwefelsäure entsteht bekanntlich Naphtazarin, die Stickstoffgruppen des Nitrokörpers werden gänzlich beseitigt. Dass dieselben bei der analogen Reaction des  $\alpha$ -Mononitroanthrachinons gerade so wie des  $\alpha$ -Dinitroanthrachinons nur verändert werden und keine neue Dioxygruppierung erzeugt wird, erklärt sich leicht, da die letztere ja schon einmal vorhanden ist.

Frankfurt a./M., 3. Januar 1873.

## 5. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Notiz über die Nitrirung des Anthrachinons.

(Eingegangen am 14. Januar).

Neuerdings haben wir Anthrachinon direkt mit Salpetersäure auch in das durch conc. Salpeter-Schwefelsäure leicht zu erhaltende  $\alpha$ -Dinitroderivat übergeführt. Zu dem Zweck muss Anthrachinon oder  $\alpha$ -Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. Stunden-lang im Sieden erhalten werden. Enthält das nach unserer Methode aus der salpetersauren Auflösung mit Wasser gefällte mononitrirte Produkt mehr wie Spuren des Dinitrokörpers, so färbt es sich beim Aussüssen mit kaltem Wasser schwach röthlich, eine Erscheinung, welche wir bei dem feinvertheilten  $\alpha$ -Dinitroanthrachinon selbst regelmässig beobachteten.

Eine Salpetersäure von weniger als 1.44 spec. Gew. greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht mehr an.

Frankfurt a./M., 13. Januar 1873.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 301.